

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 23 日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/057258 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G02B 5/30, G02F 1/13363
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/012527
- (22) 国際出願日: 2004 年 8 月 31 日 (31.08.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-415763
2003 年 12 月 12 日 (12.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニーケミカル株式会社 (SONY CHEMICALS CORP.) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目 1 番 2 号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8 階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 施 澤 民 (SHI,

Zemin) [CN/JP]; 〒3228501 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社鹿沼事業所第 1 工場内 Tochigi (JP). 赤松 正 (AKAMATSU, Tadashi) [JP/JP]; 〒3228501 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社鹿沼事業所第 1 工場内 Tochigi (JP). 佐藤 道夫 (SATO, Michio) [JP/JP]; 〒3228501 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社鹿沼事業所第 1 工場内 Tochigi (JP). 花田 常雄 (HANADA, Tsuneo) [JP/JP]; 〒3228501 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社鹿沼事業所第 1 工場内 Tochigi (JP).

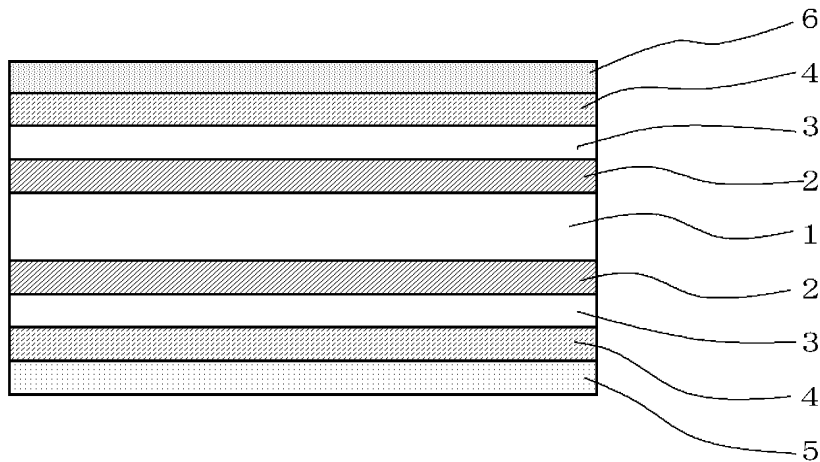
(74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所 (TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市多摩区三田 1-2 6-2 8 ニューウェル生田ビル 2 0 1 号室 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL FILM FORMATION, OPTICALLY ANISOTROPIC FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THEM

(54) 発明の名称: 液晶フィルム形成用組成物、光学異方性フィルム及びそれらの製造方法



(57) Abstract: Hybrid alignment or homeotropic (vertical) alignment is introduced in a liquid crystal film originally with horizontal alignment tendency by simple means without the use of any special alignment layer. There is provided a liquid crystal composition for liquid crystal film formation wherein a hydrolyzate of alkoxysilane compound is added to a polymerizable liquid crystal compound. The hydrolyzate of alkoxysilane compound contains a siloxane oligomer of 2 to 25 polymerization degree. The alkoxysilane compound is a trialkoxysilane compound having a functional group. This liquid crystal composition for liquid crystal film formation can be produced by hydrolyzing an alkoxysilane compound to thereby obtain a hydrolyzate thereof, adding the obtained hydrolyzate to a polymerizable liquid crystal compound and effecting uniform mixing thereof. Alternatively, the liquid crystal composition can be produced by uniformly mixing an alkoxysilane compound with a polymerizable liquid crystal compound and hydrolyzing the alkoxysilane compound in the mixture.

[続葉有]

WO 2005/057258 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本来的には水平配向傾向のある液晶フィルムに、特別な配向膜を使用することなく、ハイブリッド配向あるいはホメオトロピック（垂直）配向を簡便な手法で導入できるようにする。

液晶フィルム形成用液晶組成物は、重合性液晶化合物にアルコキシシラン化合物の加水分解物を添加してものである。アルコキシシラン化合物の加水分解物は、重合度2－25のシロキサンオリゴマーを含有する。また、アルコキシシラン化合物は、官能基を有するトリアルコキシシラン化合物である。この液晶フィルム形成用液晶組成物は、アルコキシシラン化合物に加水分解処理を施してその加水分解物を得、得られた加水分解物を重合性液晶化合物に添加し均一に混合するか、又はアルコキシシラン化合物と重合性液晶化合物とを均一に混合し、その混合物中でアルコキシシラン化合物に対して加水分解処理を行うことにより製造できる。

明 細 書

液晶フィルム形成用組成物、光学異方性フィルム及びそれらの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は液晶フィルム形成用組成物、光学異方性フィルム、それらの製造方法、及び晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 光学異方性フィルムは、それ自体単独であるいは他のフィルムと組み併せて、位相差フィルム、視野角補償フィルム、色補償フィルム、楕円偏光フィルムとして広く使用されている。例えば、液晶表示装置の視野拡大のための視野角補償フィルムとして、支持基材フィルムと、そのフィルム上に棒状のネマチック液晶化合物をネマチックハイブリッド配向させてなる液晶フィルムとからなる光学異方性フィルムが広く用いられている。ここで、ネマチックハイブリッド配向とは、ネマチック液晶化合物分子がネマチック配向し、しかもネマチック液晶化合物分子のダイレクターとフィルム表面との成す角度がフィルムの下面から上面（空気界面方向）に向かって徐々に増大している配向形態である。

[0003] このようなネマチックハイブリッド配向の液晶フィルムは、垂直配向性基材上に光配向膜を形成し、その上にホメオトロピック配向性の棒状ネマチック重合性液晶化合物を塗布し、加熱してネマチックハイブリッド配向させた後に、光照射して光重合性ネマチック配向性液晶組成物を硬化させてネマチックハイブリッド配向を固定化することで作製されている（特許文献1、2及び3）。また、配向膜を持たない支持基材上に、特定の構造を有するネマチック液晶材料溶液を塗布し、加熱乾燥するとともにその条件下でネマチックハイブリッド配向させ、あるいは加熱乾燥後に更に加熱によりネマチックハイブリッド配向処理させた後に、光照射して光重合性ネマチック配向性液晶組成物を硬化させてネマチックハイブリッド配向を固定化することで作製されている（特許文献4）。

[0004] 特許文献1：特開2002-214610号公報

特許文献2：特開2000-98134号公報

特許文献3:特開2003-251643号公報

特許文献4:特開2001-55573号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1の場合には、ネマチックハイブリッド配向させるためには、基材表面で液晶分子に比較的大きなプレチルト角を発生させることのできる配向膜として、比較的高価な特別な配向膜を使用しなければならず、材料コストを招き、また、煩雑な配向膜形成操作を省くことができないという問題があった。また、同じ液晶組成物からでも、使用目的に応じて、水平配向、ハイブリッド配向又はホメオトロピック(垂直)配向を作り分ける簡便な手法が求められている。

[0006] 本発明の目的は、以上の従来技術の課題を解決しようとするものであり、本来的には水平配向傾向のある液晶フィルムに、特別な配向膜を使用することなく、ハイブリッド配向あるいはホメオトロピック(垂直)配向を簡便な手法で導入できるようにすることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、重合性液晶化合物にアルコキシシラン化合物の加水分解物を配合することにより得られる液晶組成物から、特別な配向膜を使用することなく、ハイブリッド配向した液晶フィルムが得られること、また、そのようなアルコキシシラン化合物の加水分解物の配合量や加水分解の程度を調整することにより、ホメオトロピック配向、水平配向、ハイブリッド配向を作り分けることが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] 即ち、本発明は、重合性液晶化合物と、アルコキシシラン化合物の加水分解物とを含有する光学異方性フィルム形成用液晶組成物を提供する。また、本発明は、この液晶フィルム形成用組成物の製造方法であって、アルコキシシラン化合物に加水分解処理を施してその加水分解物を得、得られた加水分解物を重合性液晶化合物に添加し均一に混合するか、又はアルコキシシラン化合物と重合性液晶化合物とを均一に混合し、その混合物中でアルコキシシラン化合物に対して加水分解処理を行う製造方法を提供する。

[0009] 更に、本発明は、基材フィルムと、この液晶フィルム形成用組成物を該基材フィルム上に塗工し、硬化処理することにより形成した液晶フィルムとからなる光学異方性フィルムであって、該液晶フィルムの固定化された液晶配向がネマチック配向である光学異方性フィルムを提供する。また、本発明は、この光学異方性フィルムの製造方法であって、基材フィルム上に、液晶フィルム形成用組成物を塗工し、重合性液晶化合物をネマチック配向させ、その配向形態を維持しながら硬化処理することにより液晶フィルムを形成してなる光学異方性フィルムの製造方法、及び剥離性フィルム上に液晶フィルム形成用組成物を塗工し、重合性液晶化合物をネマチック配向させ、その配向形態を維持しながら硬化処理することにより液晶フィルムを形成し、その液晶フィルムを粘着剤あるいは接着剤を用いて基材フィルムに転写させることを特徴とする光学異方性フィルムの製造方法を提供する。

[0010] 更に、本発明は、この光学異方性フィルムを、液晶パネルの少なくとも片面に備えた液晶表示装置を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明の液晶フィルム形成用組成物は、重合性液晶化合物にアルコキシシラン化合物の加水分解物を添加しているので、特別な配向膜を使用することなく、通常の液晶基材上にハイブリッド液晶配向を与えることができる。また、アルコキシシラン化合物の加水分解物の配合量や加水分解の程度を調整することにより、ハイブリッド配向だけでなく、ホメオトロピック(垂直)配向もしくは水平配向を与えることができる。また、得られる光学異方性フィルムは、位相差フィルム、視野角拡大フィルム、色補償フィルム等として有用である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は液晶表示装置の概略断面図である。

[図2]図2は測定角度によるリタデーション値の典型的変化図である。

符号の説明

- [0013] 1…液晶パネル
2…光学異方性フィルム(視野角補償フィルム)
3…位相差板

4…偏光板

5…バックライト

6…ハードコート層

発明を実施するための最良の形態

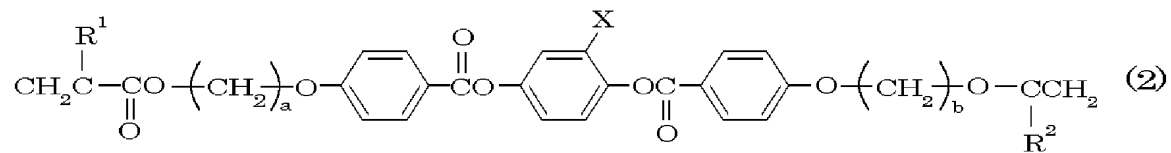
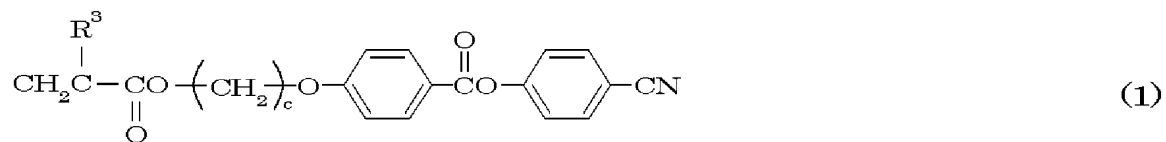
- [0014] 本発明の液晶フィルム形成用組成物は、重合性液晶化合物と、アルコキシシラン化合物の加水分解物とを含有する。
- [0015] アルコキシシラン化合物としては、2又は3個、好ましくは3個のアルコキシ基、例えば、無機表面に親和性を有するメトキシ基、エトキシ基を有するシラン化合物であって、シランカップリング剤として市販されているものを好ましく使用することができる。ここで、シランカップリング剤とは、有機物とケイ素から構成される化合物であって、分子中に反応性の異なる2種類の置換基、即ち無機質材料に親和性もしくは反応性を有する官能基とを有するものである。
- [0016] このような官能基としては、ビニル基、エポキシ基、(メタ)アクリロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子が挙げられる。ここで、ビニル基はケイ素原子に直接結合してもよく、フェニレン基やアルキレン基を介して結合してもよい。エポキシ基、(メタ)アクリロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子の場合にはアルキル基等を介して結合することができる。
- [0017] 本発明で使用可能なアルコキシシラン化合物の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0018] 本発明においては、アルコキシシラン化合物の加水分解物を使用するが、これは加水分解物を使用しないとハイブリッド配向又はホメオトロピック(垂直)配向を実現で

きないからである。ここで、アルコキシシラン化合物の加水分解物の主成分は、重合度2〜25、好ましくは5〜15のシロキサンオリゴマーである。

[0019] アルコキシシラン化合物の加水分解物は、過剰の水で加水分解した場合には、加水分解物から水が分離し、均一な液晶フィルムが得られず、過度に少ない水で加水分解した場合には、液晶フィルムにハイブリッド配向又はホメオトロピック(垂直)配向を実現することができない。従って、本発明では、アルコキシシラン化合物中のアルコキシル基の数が d 個、即ち2又は3個である場合に、アルコキシシラン化合物1モルを $0.1d$ 〜 $2.0d$ モル、好ましくは $0.8d$ 〜 $1.5d$ モルの水で加水分解して得られたものを使用することが好ましい。

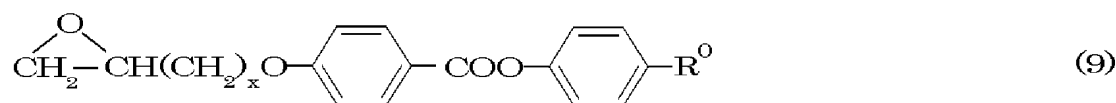
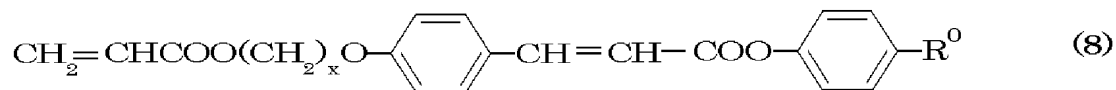
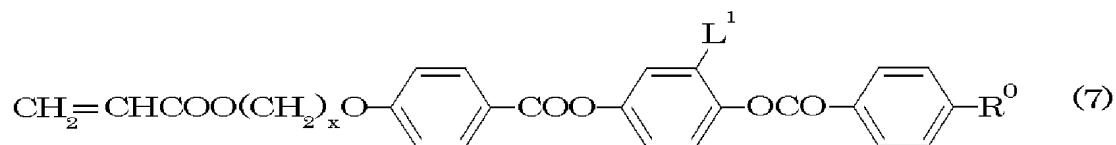
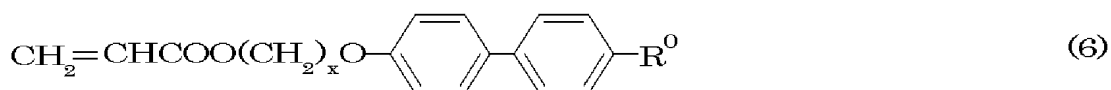
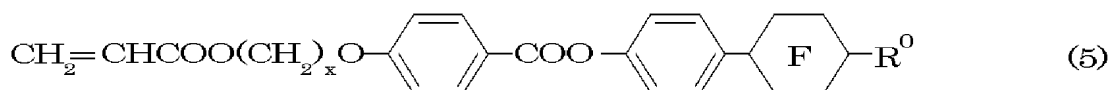
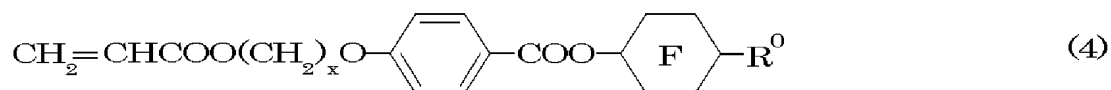
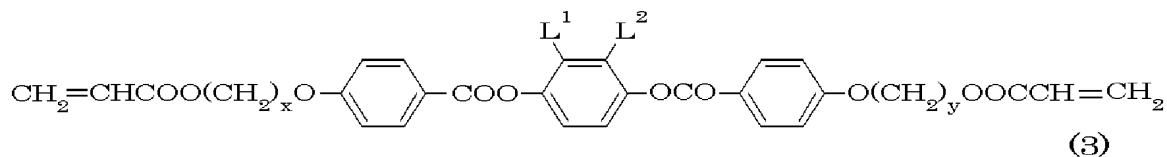
[0020] 本発明において使用する重合性液晶化合物としては、重合性基、例えば、(メタ)アクリロイル基(アクロイル基とメタクロイル基の総称)、ビニル基、アリル基、エポキシ基、フタルイミド基、シンナモイル基等を有する、ホメオトロピック配向性の公知のディスコチック重合性液晶化合物や棒状のスメクチック重合性液晶化合物を好ましく使用することができ、例えば、ビフェニル誘導体、フェニルベンゾエート誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルクセン誘導体等の分子構造中に、ホメオトロピック配向性を付与できる基(例えば、末端に嵩高い置換基を有する芳香族基、長鎖アルキル基を有する芳香族基、フッ素原子を有する芳香族基)を含有している光硬化型の重合性液晶化合物を使用することができる。特に好ましい重合性液晶化合物として、前出の特許文献4(特開2001-55573号公報)の段落0004〜0007に開示されている一般式(1)及び(2)、特許文献2(特開2000-98134号公報)の段落0049〜0050に開示されている一般式(3)〜(9)の化合物の混合物を挙げることができる。少なくとも2種の化合物を含有し、そのうちの少なくとも1種が式(1)〜(9)で表される化合物である重合性液晶化合物は、特に好適である。ここで、一般式(2)の化合物は、それ自体がホメオトロピック配向性の棒状のスメクチック重合性液晶化合物であり、一方、一般式(1)で表される化合物は、それ単独では、通常、液晶性を示さないが、式(2)の化合物と併用して混合物とした場合には、混合組成物全体として液晶性を示す。

[0021] [化1]



[0022] (一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立的に水素又はメチル基を示し、 X は水素、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1〜4のアルキル基、メキシ基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる一つを示し、 a 、 b 及び c はそれぞれ独立的に2〜12の整数を示す。)

[0023] [化2]

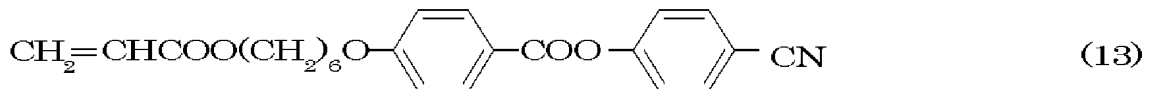
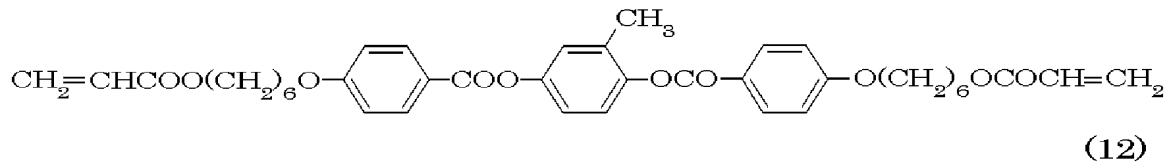
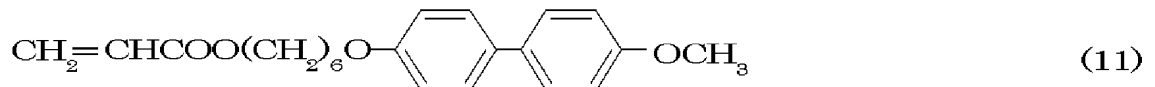
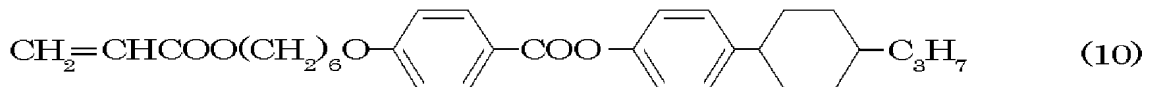


[0024] (一般式(3)～(9)において、Fは1, 4-フェニレン又は1, 4-シクロヘキシレン基であり、 R^0 はハロゲン、シアノ基、あるいは重合性末端基で置換されてもよい炭素数1～12のハロゲン化されてもよいアルキル基又はアルコキシ基であり、 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子、塩素原子又はシアノ基であるか、あるいは炭

素数1～7のハロゲン化されてもよいアルキル基、アルコキシ基又はアルカノイル基であり、x及びyはそれぞれ独立的に1～12の整数を示す。)

[0025] 式(1)～(9)の具体的な化合物としては、特許文献3(特開2003-251643号公報)の段落0074～0076に記載されている以下の式(10)～(13)の化合物等が挙げられる。

[0026] [化3]



[0027] 本発明の液晶フィルム形成用組成物におけるアルコキシシラン化合物の加水分解物の含有量は、少なすぎると発明の効果が得られず、多すぎると成膜性が低下するので、液晶フィルム形成用組成物中に好ましくは0.1～40重量%、より好ましくは0.5～30重量%である。

[0028] 本発明の液晶フィルム形成用組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、通常は40重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下の配合量で、重合性液晶化合物と共重合可能な非液晶性の重合性化合物を配合することができる。このような重合性化合物としては、例えば、多価アルコールと一塩基酸又は多塩基酸とのポリエステルプレポリマーに(メタ)アクリル酸を反応して得られるポリエステル(メタ)アクリレート;ポリオール基と2個のイソシアネート基を持つ化合物を反

応させた後、(メタ)アクリル酸を反応させて得られるポリウレタン(メタ)アクリレート;ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸ポリグリシジルエステル、ポリオールポリグリシジルーエーテル、脂肪酸又は脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸を反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレート等の光重合性化合物や組成物、またアクリル基やメタクリル基を有する光重合性化合物が挙げられる。

[0029] また、本発明の液晶フィルム形成用組成物には、必要に応じて、光反応開始剤を適宜添加することができる。光反応開始剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、ベンジル(別名:ビベンゾイル)、ベンゾイルエーテル、ベンゾイルイソブチルエーテル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジルメチルケタール、ジメチルアミノメチルベンゾエート、2-n-ブトキシエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォーマート、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等が挙げられる。

[0030] 光反応開始剤の添加量は、重合性液晶化合物100重量部に対し、通常0.01〜20重量部、好ましくは0.1〜10重量部、さらに好ましくは0.5〜5重量部である。

[0031] 本発明の液晶フィルム形成用組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で増感剤を添加することもできる。

[0032] また、本発明の液晶フィルム形成用組成物には、必要に応じて有機溶媒を配合することができる。有機溶媒を使用することにより、液晶フィルム形成用組成物の塗工膜

の形成を簡便に行うことができる。このような有機溶媒としては、シクロヘキサン、シクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ブチルベンゼン、ジエチルベンゼン、テトラリン等の炭化水素類、メキシベンゼン、1, 2-ジメキシベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2, 4-ペンタンジオン等のケトン類、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼン等のハロゲン系溶剤、*t*-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、グリセリン、モノアセチン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のアルコール類、フェノール、パラクロフェノール等のフェノール類などが挙げられ、これらの中から、基材フィルムの耐溶剤性等を考慮した上で選択される。これらの溶媒は、単独溶媒として用いることができ、2種以上を混合して混合溶媒として用いることもできる。本発明において、液晶フィルム形成用組成物中の有機溶媒の使用量としては、重合性液晶化合物の溶解度や、液晶フィルムの膜厚により異なるが、通常1〜60重量%、好ましくは3〜40重量%の範囲である。

[0033] また、液晶フィルム形成用組成物には、塗工性を向上させるために界面活性剤等を本発明の効果を損なわない範囲で適宜加えてもよい。界面活性剤としては、例えば、イミダゾリン、第四級アンモニウム塩、アルキルアミノオキサイド、ポリアミン誘導体等の陽イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物、第一級あるいは第二級アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、ポリエチレングリコール及びそのエステル、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸アミン類、アルキル置換芳香族スルホン酸塩、アルキルリン酸塩、脂肪族あるいは芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン系界面活性剤、ラ

ウリルアミドプロピルベタイン、ラウリルアミノ酢酸ベタイン等の両性系界面活性剤、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の非イオン系界面活性剤、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基及び親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有ウレタン等のフッ素系界面活性剤などが挙げられる。

[0034] かかる界面活性剤の添加量は、界面活性剤の種類、液晶フィルム形成用組成物の構成成分の組成比、溶媒の種類、基材フィルムの種類等により異なるが、重合性液晶化合物に対し重量割合で、通常10ppm～10%、好ましくは100ppm～5%、さらに好ましくは0.1%～1%の範囲である。

[0035] 本発明の液晶フィルム形成用組成物は、アルコキシシラン化合物に加水分解処理を施してその加水分解物を得、得られた加水分解物を重合性液晶化合物に添加し均一に混合するか、又はアルコキシシラン化合物と重合性液晶化合物とを均一に混合し、その混合物中でアルコキシシラン化合物に対して加水分解処理を行うことにより製造できる。ここで、加水分解に使用する水の量は、既に説明したように、アルコキシシラン化合物中のアルコキシ基の数が d 個である場合に、アルコキシシラン化合物1モルに対し、好ましくは $0.1d$ ～ $2.0d$ モル、好ましくは $0.8d$ ～ $1.5d$ モルである。

[0036] また、加水分解の際に使用する水には、少量の酸、例えば酢酸を0.01～2%程度含有させておくことが、加水分解速度を加速できるので好ましい。また、加水分解温度は、低すぎると加水分解速度が遅くなりすぎ、実用的ではなく、高すぎると水分を気化させることとなるので、好ましくは30～80℃である。加水分解時間は、通常0.5～24時間である。

[0037] 以上、説明した本発明の液晶フィルム形成用組成物は、基材フィルム上に塗工し、硬化処理することにより液晶フィルムとなるが、得られる基材フィルム／液晶フィルムの積層体は当該液晶フィルムにおける液晶配向がネマチック水平配向、好ましくはネマチックハイブリッド配向又はネマチックホメオトロピック(垂直)配向に固定化され

た光学異方性フィルムとなる。ネマチックハイブリッド配向、ネマチックホメオトロピック(垂直)配向あるいはネマチック水平配向の作り分けは、添加するアルコキシシラン化合物の加水分解物の配合量や加水分解の程度を調整することにより、併せて基材フィルムの材質を選択することにより行うことができる。例えば、アルコキシシラン化合物の加水分解物の配合量を増加させると、水平配向からハイブリッド配向又はホメオトロピック(垂直)配向へと変化させることができる。また、加水分解の程度が向上するにつれ、水平配向からハイブリッド配向又はホメオトロピック(垂直)配向へと変化させることができる。基材フィルムとして、ケン化トリアセチルセルロースフィルム、ハードコート(例えばアクリル樹脂コート)付きトリアセチルセルロースフィルム、ガラス基材を使用することにより水平配向からホメオトロピック(垂直)配向へと変化させることができる。

[0038] また、光学異方性フィルム上に表面保護のために、光学異方性フィルム上に光学的等方性を有する硬化性アクリル樹脂系、硬化性エポキシ樹脂系を形成したり、光学等方性を有する保護フィルムを貼り合わせることもできる。

[0039] 基材フィルムとしては、その表面に液晶フィルム形成用組成物の塗工膜が形成できるものを使用することができ、例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ノルボルネン系共重合樹脂(例えば、アトニフィルム、JSR社)、シクロオレフィンポリマー(例えば、ゼオネックスフィルム、日本ゼオン社)、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース、未ケン化トリアセチルセルロース(以下、トリアセチルセルロースをTACと称する場合がある)、完全又は部分ケン化TAC、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックフィルムが使用できる。これらのプラスチックフィルムは、一軸延伸フィルムであっても、二軸延伸フィルムであってもよい。また、これらのプラスチックフィルムは、親水化処理や疎水化処理などの表面処理を施したものであってもよい。また、プラスチックフィルムは積層フィルムであ

ってもよい。プラスチックフィルムに代えて、表面にスリット状の溝をつけたアルミニウム、鉄、銅などの金属基材や、表面をスリット状にエッチング加工したアルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、フリントガラスなどのガラス基材等を用いることもできる。本発明において使用する基材フィルムには、これらの金属基材、ガラス基材が含まれる。

[0040] 重合性液晶化合物を水平配向又はハイブリッド配向させる場合、このような基材フィルムの表面に、ラビング処理を施すことが好ましい。ここで、ラビング処理は基材フィルムに直接施されていてもよく、また、基材フィルム上に予め配向膜を設け、その配向膜にラビング処理を施してもよい。配向膜材料としては、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール等を例示できる。ラビング処理方法としては、公知のラビング方法を採用することができるが、通常はレーヨン、綿、ポリアミド等の素材からなるラビング布を金属ロール等に捲き付け、基材フィルムまたは配向膜に接した状態でローンを回転、移動させる方法、ローンを固定したまま基材フィルム側を移動させる方法等を好ましく挙げることができる。また、基材フィルムの種類によっては、その表面に斜め蒸着した酸化珪素膜を配向膜として使用することもできる。

[0041] 重合性液晶化合物をホメオトロピック(垂直)配向させる場合には、上述の基材フィルムの表面をラビング処理することは必ずしも必要ではなく、ラビング処理の有無の如何に関わらず、同様に均一なホメオトロピック(垂直)配向効果が得られる。

[0042] 本発明の光学異方性フィルムは、基本的に、基材フィルム上に前出の液晶フィルム形成用組成物を塗工し、その塗膜中の重合性液晶化合物を配向させ、その配向形態、好ましくはネマチックハイブリッド配向形態又はネマチックホメオトロピック(垂直)配向形態を維持しながら硬化処理して液晶フィルムを形成することにより製造できる。以下に、本発明の光学異方性フィルムの製造方法をより詳細に説明する。

[0043] まず、基材フィルム上に液晶フィルム形成用組成物を塗工する。この塗工は、例えば、スピンコート法、ロールコート法、プリント法、浸漬引き上げ法、カーテンコート法(ダイコート法)等の公知の塗工方法により行うことができる。

[0044] 次に、液晶フィルム形成用組成物の塗工膜を常法により乾燥する。この乾燥の際に、同時に塗工膜の重合性液晶化合物をネマチック配向させる。乾燥条件は特に限定されず、塗工層が流動したり流れ落ちたりせずに、有機溶媒を除去できる条件を選択

すればよい。例えば、室温での風乾、ホットプレートでの乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風の吹き付け乾燥などを利用して溶媒を除去することができる。

[0045] 次に、ネマチック配向させた液晶フィルム形成用組成物の塗工膜を硬化処理し、液晶配向を固定化して液晶フィルムを形成する。これにより、基材フィルム上に液晶フィルムが形成された光学異方性フィルムが得られる。

[0046] 液晶フィルム形成用組成物のネマチック配向した塗工膜の硬化処理は、塗工膜に電磁波照射をすることにより行うことができる。硬化処理に用いる電磁波の波長は特に限定されず、電子線、紫外線、可視光線、赤外線（熱線）等から適宜選択できる。また、照射エネルギー、照射時温度、照射雰囲気、照射時間等についても、液晶フィルム形成用組成物の配合成分等に応じて適宜決定することができる。

[0047] また、基材フィルムに液晶フィルムを形成して光学異方性フィルムの製造する別の方法として、剥離性フィルム上に液晶フィルム形成用組成物を塗工し、重合性液晶化合物をネマチック配向させ、その配向形態を維持しながら硬化処理することにより液晶フィルムを形成し、その液晶フィルムを粘着剤あるいは接着剤を用いて基材フィルムに転写させる方法が挙げられる。ここで、粘着剤としては、光学的等方性を有していることが好ましく、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ポリ酢酸ビニル系粘着剤、エチレン-酢酸ビニル系粘着剤を好ましく使用できる。中でも、アクリル系粘着剤を好ましく使用できる。また、接着剤としては、光学的等方性を有していることが好ましく、熱硬化型接着剤、光硬化型接着剤、電子線硬化型接着剤の接着剤を使用することができる。中でも、アクリルモノマー、オリゴマーを主成分とする光硬化型接着剤や電子線硬化型接着剤、エポキシ樹脂系の光硬化型接着剤や電子線硬化型接着剤を好ましく使用することができる。

[0048] 本発明の光学異方性フィルムは、様々な光学分野で利用することができ、中でも、ネマチックハイブリッド配向が固定されている光学異方性フィルムは、ツイステッドネマチック型液晶表示装置（以下、TN-LCDという。）の視野角補償フィルムとして使用することができ、また、各種LCDに配置される偏光板と組み合わせることで楕円偏光板として好適に使用することもできる。従って、本発明の光学異方性フィルムを公知の液晶パネルの少なくとも片面に設けることにより、例えば視野角が拡大した液晶

表示装置を構成することができる。このような液晶表示装置のより具体的な構成例を参考として図1に示す。この液晶表示装置は、公知の液晶パネル1の両面に本発明の光学異方性フィルム2が視野角補償フィルムとして設けられ、更に公知の位相差板3、偏光板4が設けられている構造を有する。液晶パネル1の裏面側には公知のバックライト5が設けられており、表面側には公知のハードコート層6が設けられている構造を有する。

[0049] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例

[0050] 実施例1 (トリアルコキシシラン化合物の加水分解物の添加量の影響)

(基材フィルムの調製)

ガラスサポートに貼った、表1の基材フィルムの片面を、ラビング用レーヨン(R-20、吉川化工製)で一方向にラビング処理した。

なお、本実施例及び以下の実施例において、PVA(ポリビニルアルコール)配向膜は、PVA粉末の5%水溶液を乾燥厚で0.1〜0.8 μm となるように基材フィルムに塗工し、90°Cで10分乾燥したものを使用した。また、PI(ポイイミド)配向膜は、5%ポイイミド溶液を乾燥厚で0.1〜0.8 μm となるようにガラス基材に塗工し、200°Cで1時間乾燥したものを使用した。

[0051] (シランカップリング剤の加水分解物の調製)

アクリロキシ基を有するトリメトキシシラン系カップリング剤(3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン)(KBM-5103、信越化学工業社)1モルに対し、水4.5モル(1wt%酢酸)を混合し、60°Cで2時間攪拌し、透明な溶液をシランカップリング剤の加水分解物として得た。この溶液を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィで調べたところ、重合度2〜25(即ち2〜25量体)のポリシラノールオリゴマーが98%含まれていた。その他に、単量体2%が含まれていた。

[0052] (液晶フィルム形成用組成物の調製)

ネマチック重合性液晶化合物(4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸の4-シアノフェニルエステル(式(13)の化合物)を20wt%含有)(RMM34、ドイツメルク社)100重量部、光重合開始剤(2-メチル-1-(4-(メチルチオフェニル))-2

ーモルフォリノプロパンー1-オン) (イルガキュア907、チバ・スペシャリティ・ケミカル社) 5部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部を混合し、その混合物に、表1の配合量でシランカップリング剤の加水分解物を混合することで、液晶フィルム形成用組成物を得た。

[0053] (光学異方性フィルムの作製)

基材フィルムのラビング処理面に、液晶フィルム形成用組成物を、100RPMで10秒、続いて680RPMで30秒という条件でスピコートし、55℃の恒温乾燥機で10分間放置乾燥した。次に、液晶フィルム形成用組成物の塗工膜に室温下、高圧水銀ランプを用いて、365nmの紫外線を、照度80mW/cm²、照射量1000mJ/cm²で照射し、硬化させることにより、光学異方性フィルムを得た。

[0054] 評価

得られた光学異方性フィルムについて、液晶フィルムの液晶配向状態を目視法と位相差測定法により評価した。なお、垂直(ホメオトリピック)配向、ハイブリッド配向、あるいは水平(ホモジニアス)配向の確認手法を以下に説明する。

[0055] ホメオトリピック(垂直)配向の確認

(目視法)

垂直配向した液晶フィルムサンプルをクロスニコルさせた2枚の偏光板間に、偏光板間に偏光板光学軸を45°の角度で挟み、正面からとフィルムを傾斜させた状態で観察する。正面から観察した場合、液晶フィルムサンプルに位相の遅れはないため(リタデーションがないため)、光の透過は観察されない。他方、左右にあるいは上下にフィルムを傾斜させた状態で観察した場合、液晶フィルムに左右あるいは上下同じ程度に位相の遅れが発生するため、左右あるいは上下同程度に透過光が観察される。

[0056] (位相差値測定法)

垂直配向した液晶フィルムのリタデーション(位相差値)を、大塚電子社製光学測定器(RETS-1100)にて、液晶フィルムの角度を変えながら測定すると、測定光の角度が垂直の場合、リタデーションが0nm(at 550nm)付近を示し、測定光の正面からの角度が大きくなるに従ってリタデーションの値が左右対称に大きくなって行く様子が観察される(図2「測定角度によるリタデーション値の典型的変化図」参照)。

[0057] ハイブリッド配向の確認

(目視法)

ハイブリッド配向した液晶フィルムサンプルをクロスニコルさせた2枚の偏光板間に偏光板光学軸と 45° の角度で挟み、液晶フィルム表面に対し、垂直な角度から左右へ見る角度を変えていくと、左右非対称にリタレーション値が変化するため、左右非対称の透過光が観察される。

[0058] (位相差値測定法)

ハイブリッド配向した液晶フィルムのリタレーション(位相差値)を、大塚電子社製光学測定器(RETS-1100)にて、液晶フィルムの角度を変えながら測定すると、左右非対称にリタレーションの値が変化の様子が観察される(図2「測定角度によるリタレーション値の典型的変化図」参照)。

[0059] 水平配向の確認

(目視法)

ホモジニアス配向した液晶フィルムサンプルをクロスニコルさせた2枚の偏光板間に偏光板光学軸と 45° の角度で挟み、正面からとフィルムを傾斜させた状態で観察する。正面から観察した場合、液晶フィルムサンプルに位相の遅れがあるため、光の透過が観察される。他方、左右にフィルムを傾斜させた状態で観察した場合、液晶フィルムに左右同程度にリタレーション値が小さくなるため、左右同程度に透過光の変化(低下)が観察される。

[0060] (位相差値測定法)

ホモジニアス配向した液晶フィルムのリタレーション(位相差値)を、大塚電子社製光学測定器(RETS-1100)にて、液晶フィルムの角度を変えながら測定すると、測定光が垂直の場合のリタレーションの値をMaxに左右の角度対称にリタレーション値が低下の様子が観察される(図2「測定角度によるリタレーション値の典型的変化図」参照)。

[0061] [表1]

基材フィルム又は 配向膜		トリメキシラン系カップリング剤の加水分解物の添加割合(wt%)							
		0	1	2.5	5	8	10	20	30
未ケン化 TAC 基材フィルム*1	液晶配 向状態	水平	水平	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット* +垂直	垂直	垂直	垂直
	外観	均一	少し斑点	不均一	均一	不均一	均一	均一	均一
ケン化 TAC 基材 フィルム*2	液晶配 向状態	水平	水平	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直
	外観	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
ガラス基材*3	液晶配 向状態	水平	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直
	外観	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
HC 付き TAC 基材フィルム*4	液晶配 向状態	水平 +ムラ	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直
	外観	不均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
完全ケン化 PVA 配向膜*5	液晶配 向状態	水平	水平	ハイブリット*	ハイブリット*	垂直	垂直	垂直	垂直
	外観	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
部分ケン化 PVA 配向膜*6	液晶配 向状態	水平	水平	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直
	外観	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
カルボン酸変性 PVA 配向膜*7	液晶配 向状態	水平	水平	ハイブリット*	ハイブリット* +垂直	垂直	垂直	垂直	垂直
	外観	均一	均一	均一	不均一	均一	均一	均一	均一
ポリイミド* 配向膜*8	液晶配 向状態	水平	水平	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット*
	外観	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
ポリイミド* 配向膜*9	液晶配 向状態	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット*	ハイブリット*
	外観	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一

[0062] 表1注

*1: T80UZ、富士写真フィルム社製、配向膜なし

*2: 富士写真フィルム社製のT80UZをケン化したTACフィルム(ケン化条件:60℃の2N-KOH水溶液中に5分間浸漬し、0.5N-HCl水溶液で中和し、蒸留水で水洗する。)、配向膜なし

*3: スライドガラス、松波硝子工業社製、配向膜なし

*4: KTAC80-HC、日本製紙社製、配向膜なし

HC(ハードコート)

*5: TAC基材フィルム(T80UZ、富士写真フィルム社製、配向膜なし)

PVA配向膜(NH-18、日本合成化学社製、ケン化率99%)

*6: TAC基材フィルム(T80UZ、富士写真フィルム社製、配向膜なし)

PVA配向膜(GM-14、日本合成化学社製、ケン化率88%)

*7: TAC基材フィルム(T80UZ、富士写真フィルム社製、配向膜なし)

PVA配向膜(T-330H、日本合成化学社製、ケン化率99%)

*8: ガラス基材(スライドガラス、松波硝子工業社製)

ポリイミド(PI)配向膜(AL-1054PI オプトマー、JSR製; 乾燥条件; 5wt%)

のポリアミック酸溶液、乾燥条件;80℃で10分、続いて200℃で60分)

*9: ガラス基材(スライドガラス、松波硝子工業社製)

ポリイミド(PI)配向膜(PIA-5580-01A、チッソ社製;乾燥条件5wt%のポリアミック酸溶液、乾燥条件;80℃で30分、続いて200℃で60分、250℃で30分間)

[0063] 表1から、従来のハイブリッド配向膜(ポリイミド配向膜*9)を使用した場合には、アルコキシシラン化合物の加水分解物を添加しなくてもハイブリッド配向が形成されることがわかる。一方、それ以外の配向膜を使用した場合あるいは配向膜を使用しない場合、アルコキシシラン化合物の加水分解物を添加しないと水平配向となり、ハイブリッド配向又はホメオトロピック(垂直)配向が形成されないが、アルコキシシラン化合物の加水分解物を添加することで、配向膜を形成しない場合であっても、光学異方性フィルムの液晶フィルムの液晶配向をハイブリッド配向あるいは垂直配向にできることがわかる。また、加水分解物の添加量を増加させることにより、水平配向からハイブリッド配向又は垂直配向に変えることが可能であることがわかる。さらに、基材フィルムの材質や配向膜の材質を変えることにより、液晶配向をコントロール可能であることがわかる。

[0064] なお、表1の液晶配向状態に関連して「ハイブリッド+垂直」という記載は、ハイブリッド配向のドメインとホメオトロピック(垂直)配向のドメインが存在することを示している。

[0065] 実施例2(トリアルコキシシラン化合物の加水分解の程度の影響)

アクリロキシ基を有するトリメトキシシラン系カップリング剤(KBM-5103、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業社)1モルに対し、表2に示す量の水(1wt%酢酸)を混合したものを使用する以外、実施例1と同様に、光学異方性フィルムを作製し、液晶フィルムの液晶配向状態を目視法と位相差測定法により評価した。得られた結果を表2に示す。

[0066] [表2]

基材フィルム又は配向膜		トリメトキシシラン系カップリング剤 1 モル (アルコキシ基の数 d=3) に対する加水分解水量(モル)				
		0(0d)	1.5(0.5d)	2.4(0.8d)	3(1.0d)	4.5(1.5d)
未ケン化 TAC 基材フィルム*1	液晶配向状態	水平	水平	水平＋ ハイブリッド	ハイブリッド	ハイブリッド
	外観	均一	均一	不均一	均一	均一
ケン化 TAC 基材フィルム*2	液晶配向状態	水平	花模様	垂直	垂直	垂直
	外観	均一	不均一	均一	均一	均一
ガラス基材*3	液晶配向状態	水平	花模様	垂直	垂直	垂直
	外観	均一	不均一	均一	均一	均一
HC 付き TAC 基材フィルム*4	液晶配向状態	花模様	花模様	垂直	垂直	垂直
	外観	不均一	不均一	均一	均一	均一
完全ケン化 PVA 配向膜*5	液晶配向状態	水平	水平	ハイブリッド	垂直	垂直
	外観	均一	均一	均一	均一	均一
部分ケン化 PVA 配向膜*6	液晶配向状態	水平	水平	ハイブリッド	垂直	ハイブリッド
	外観	均一	均一	均一	均一	均一
カルボン酸変性 PVA 配向膜*7	液晶配向状態	水平	水平＋ ハイブリッド	ハイブリッド	ハイブリッド ＋垂直	ハイブリッド ＋垂直
	外観	均一	不均一	均一	不均一	均一
ポリイミド配向膜*8	液晶配向状態	水平	ハイブリッド	ハイブリッド	ハイブリッド	ハイブリッド
	外観	均一	不均一	均一	均一	均一
ポリイミド配向膜*9	液晶配向状態	ハイブリッド	ハイブリッド	ハイブリッド	ハイブリッド	ハイブリッド
	外観	均一	不均一	均一	不均一	均一

表2注 *1～*9は表1で説明したとおりである。

[0067] 表2からわかるように、従来のハイブリッド配向膜(ポリイミド配向膜*9)を使用した場合には、アルコキシシラン化合物の加水分解物の程度に関わりなくハイブリッド配向が形成されることがわかる。一方、それ以外の配向膜を使用した場合あるいは配向膜を使用しない場合、アルコキシシラン化合物を加水分解しないと水平配向となり、ハイブリッド配向又は垂直配向が形成されないが、アルコキシシラン化合物の加水分解物を添加することで、配向膜を形成しない場合であっても、光学異方性フィルムの液晶フィルムの液晶配向をハイブリッド配向あるいは垂直配向にできることがわかる。また、基材フィルムの材質や配向膜の材質を変えることにより、液晶配向をコントロール可能であることがわかる。

[0068] 実施例3(トリアルコキシシラン化合物の官能基の影響)

表3の官能基を有するトリメトキシシラン系カップリング剤又はジメトキシシラン系カッ

ブリング剤(いずれも信越化学工業社製造品)1モルに対し、それぞれ水4.5モル又は3モル(1wt%酢酸)を混合し、60℃で2時間攪拌し、透明な溶液をシランカップリング剤の加水分解物として得た。このシランカップリング剤の加水分解物5重量部を、ネマチック重合性液晶化合物(4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸の4-シアノフェニルエステル(式(13)の化合物)を20wt%含有)(RMM34、ドイツメルク社)100重量部、光重合開始剤(イルガキュア907、チバ・スペシャルティ・ケミカル社)5部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部を混合した混合物に混合することで、液晶フィルム形成用組成物を得た。更に、この得られた液晶フィルム形成用組成物を使用して、実施例1と同様に光学異方性フィルムを作製し、液晶フィルムの液晶配向状態を位相差測定法により評価した。得られた結果を表3に示す。

[0069] [表3]

基材フィルム 又は配向膜	液晶フィルムの液晶配向状態						
	トリメチルシラン系カップリング剤又はジメチルシラン系カップリング剤の官能基						
	KBM-5103 アクリロキシ基	KBM-503 メタクリロキシ基	KBM-1003 ビニル基	KBM-803 メルカプト基	KBM-703 クロロプロピル基	KBE-5102 2官能アクリロキシ基	KBM-403 エポキシ基
未ケン化 TAC 基材フィルム*1	ハイブリッド	水平	ハイブリッド	水平	水平	水平	水平
ケン化 TAC 基材 フィルム*2	垂直配向	水平	ハイブリッド	ハイブリッド	水平	水平	水平
ガラス基材*3	垂直配向	垂直配向	垂直配向	垂直配向	ハイブリッド	ハイブリッド	ハイブリッド
完全ケン化 PVA 配向膜*5	ハイブリッド	未確認	未確認	未確認	未確認	水平	未確認
完全ケン化 PVA 配向膜*10	ハイブリッド	未確認	未確認	未確認	未確認	未確認	未確認
カルボン酸変性 PVA 配向膜*7	ハイブリッド	未確認	未確認	未確認	未確認	水平	未確認
部分ケン化 PVA 配向膜*6	垂直配向	未確認	未確認	未確認	未確認	水平	未確認

表3注 *1～*3及び*5～*7は表1で説明したとおりである。

*10: TACベースフィルム(T80UZ、富士写真フィルム社製)

PVA配向膜(PVA-117、クラレ社製、ケン化率99%)

[0070] 表3から、液晶フィルムのアルコキシシラン化合物の官能基がアクリロキシ基、メタクリロキシ基、ビニル基、メルカプト基、クロロプロピル基、エポキシ基である場合には、液晶フィルムの液晶配向を、ハイブリッド配向又は垂直配向にすることができることがわかる。

[0071] 実施例4(重合性液晶化合物とトリアルコキシシラン化合物とを混合した後に加水

分解した例)

ネマチック重合性液晶化合物(4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸の4-シアノフェニルエステル(式(13)の化合物)を20wt%含有)(RMM34、ドイツメルク社)100重量部、光重合開始剤(イルガキュア907、チバ・スペシャリティ・ケミカル社)5部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部を混合し、その混合物に、アクリロキシ基を有するトリメトキシシラン系カップリング剤(KBM-5103、信越化学工業社)と水とを前者1モルに対し後者4.5モル(1wt%酢酸)の割合で且つトリメトキシシラン系カップリング剤と水との合計量が5重量%となるように添加し、ジャーミルオープン中60℃で20時間攪拌することにより液晶フィルム形成用組成物を得た。この得られた液晶フィルム形成用組成物を使用して、実施例1と同様に光学異方性フィルムを作製し、液晶フィルムの液晶配向状態を位相差測定法により評価した。得られた結果を表4に示す。なお、比較のため、水を加えずに調製した液晶フィルム形成用組成物を使用し、同様に光学異方性フィルムを作製し、液晶フィルムの液晶配向状態を位相差測定法により評価した。

[0072] [表4]

基材フィルム又は配向膜		カップリング剤と重合性液晶化合物とを混合した後に加水分解した例	加水分解せず、単にカップリング剤と重合性液晶化合物とを混合した
未ケン化 TAC 基材フィルム*1	液晶配向状態	水平	水平
	外観	均一	均一
ケン化 TAC 基材フィルム*2	液晶配向状態	ハイブリッド	水平
	外観	不均一	均一
ガラス基材*3	液晶配向状態	ハイブリッド	水平＋ムラ
	外観	不均一	不均一
HC 付き TAC 基材フィルム*4	液晶配向状態	ハイブリッド	水平
	外観	不均一	不均一
完全ケン化 PVA 配向膜*5	液晶配向状態	水平	水平
	外観	均一	均一
部分ケン化 PVA 配向膜*6	液晶配向状態	水平	水平
	外観	均一	均一
カルボン酸変性 PVA 配向膜*7	液晶配向状態	水平	水平
	外観	均一	均一
ホモリット配向膜*8	液晶配向状態	水平	水平
	外観	均一	均一
ヘテロリット配向膜*9	液晶配向状態	ハイブリッド	ハイブリッド
	外観	均一	均一

表4注： *1～*9は表1で説明したとおりである。

[0073] 表4から、アルコキシシラン化合物の加水分解は、重合性液晶化合物と混合した後に行ってもよいことがわかる。

[0074] 実施例5

塗布基材として剥離性基材（ルミラーPET T60、東レ社製）を用い、実施例1～4と同様にて液晶フィルムを形成した。次に、粘着剤（G4100、ソノーケミカル社）を用いて透明なTACからなる基材フィルム（T80UZ、富士写真フィルム社）に、液晶フィルムをラミネートすることにより液晶フィルムを転写し、その後で剥離性基材を除き、光学異方性材料を得た。得られ光学異方性材料について、実施例1と同様に水平配向性、ハイブリッド配向性、ホメオトロピック配向性について評価したところ、同様に水平配向性、ハイブリッド配向性、ホメオトロピック配向性を示した。

[0075] 実施例6

塗布基材として剥離性基材（ルミラーPET T60、東レ社製）を用い、実施例1～4

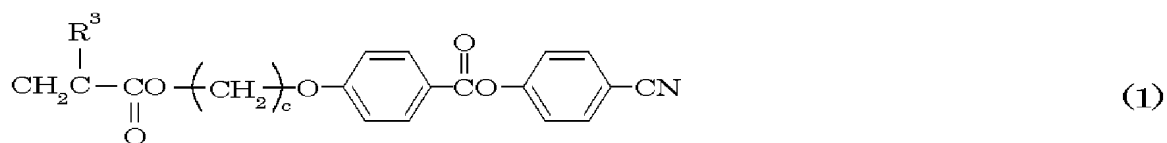
と同様にて液晶フィルムを形成した。次に、UV硬化形粘着剤(フェノキシエチルアクリレート(ビスコート192 #、大阪有機化学工業社)100重量部と光重合開始剤(イルガキュア907、チバ・スペシャリティ・ケミカル社)3重量部との混合物)を用いて、液晶フィルムを透明なTACからなる基材フィルム(T80UZ、富士写真フィルム社)にラミネートし、メタルハライドランプにて、最大照度 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 、積算光量 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ で照射することにより硬化して基材フィルムに接着し、その後で剥離性基材を除き、光学異方性材料を得た。得られ光学異方性材料について、実施例1と同様に水平配向性、ハイブリッド配向性、ホメオトロピック配向性について評価したところ、同様に水平配向性、ハイブリッド配向性、ホメオトロピック配向性を示した。

産業上の利用可能性

- [0076] 本発明によれば、本来的には水平配向傾向のある液晶フィルムに、特別な配向膜を使用することなく、ハイブリッド配向あるいは垂直配向を簡便な手法で導入できる。このような液晶フィルムを構成要素とする光学異方性フィルムは、それ自体単独であるいは他のフィルムと組み併せて、位相差フィルム、視野角補償フィルム、色補償フィルム、楕円偏光フィルムとして好ましく使用でき、液晶表示装置にも有用である。

請求の範囲

- [1] 重合性液晶化合物と、アルコキシシラン化合物の加水分解物とを含有する液晶フィルム形成用液晶組成物。
- [2] アルコキシシラン化合物の加水分解物がシロキサンオリゴマーを含有する請求項1記載の液晶フィルム形成用組成物。
- [3] シロキサンオリゴマーの重合度が2〜25である請求項2記載の液晶フィルム形成用組成物。
- [4] アルコキシシラン化合物が、官能基を有するトリアルコキシシラン化合物である請求項1記載の液晶フィルム形成用組成物。
- [5] 官能基が、ビニル基、エポキシ基、(メタ)アクリロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子のいずれかである請求項1記載の液晶フィルム形成用組成物。
- [6] 重合性液晶化合物が、重合性を有する棒状ネマチック液晶化合物を含有する請求項1記載の液晶フィルム形成用組成物。
- [7] 重合性液晶化合物が、一般式(1)
- [化4]



(一般式(1)において、R³は水素又はメチル基を示し、cは2〜12の整数を示す。)

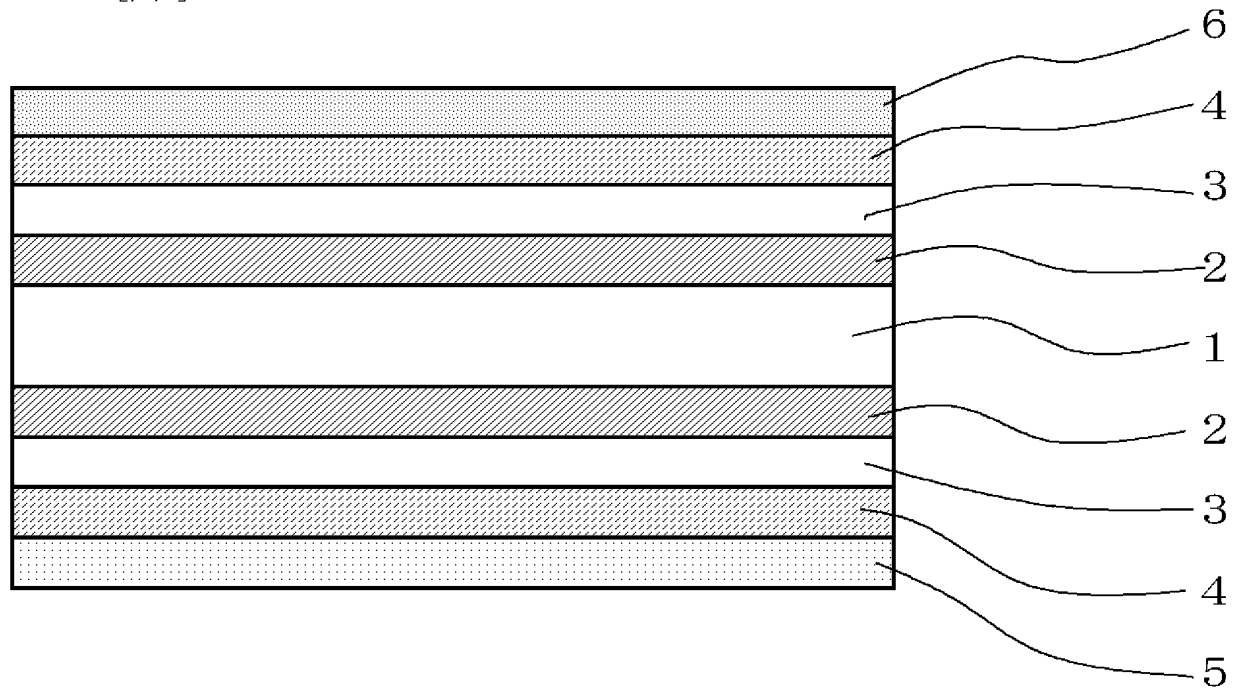
で表される化合物を含有する請求項6記載の液晶フィルム形成用組成物。

- [8] アルコキシシラン化合物の加水分解物の含有量が、0.1〜40重量%である請求項1記載の液晶フィルム形成用組成物。
- [9] アルコキシシラン化合物の加水分解物が、アルコキシシラン化合物中のアルコキシ基の数がd個である場合に、アルコキシシラン化合物を0.1d〜2.0dモルの水で加水分解して得られたものである請求項1記載の液晶フィルム形成用組成物。
- [10] 重合性液晶化合物と、アルコキシシラン化合物の加水分解物とを含有する液晶フィルム形成用組成物の製造方法であって、アルコキシシラン化合物に加水分解処理を施してその加水分解物を得、得られた加水分解物を重合性液晶化合物に添加し均

一に混合するか、又はアルコキシシラン化合物と重合性液晶化合物とを均一に混合し、その混合物中でアルコキシシラン化合物に対して加水分解処理を行う製造方法。

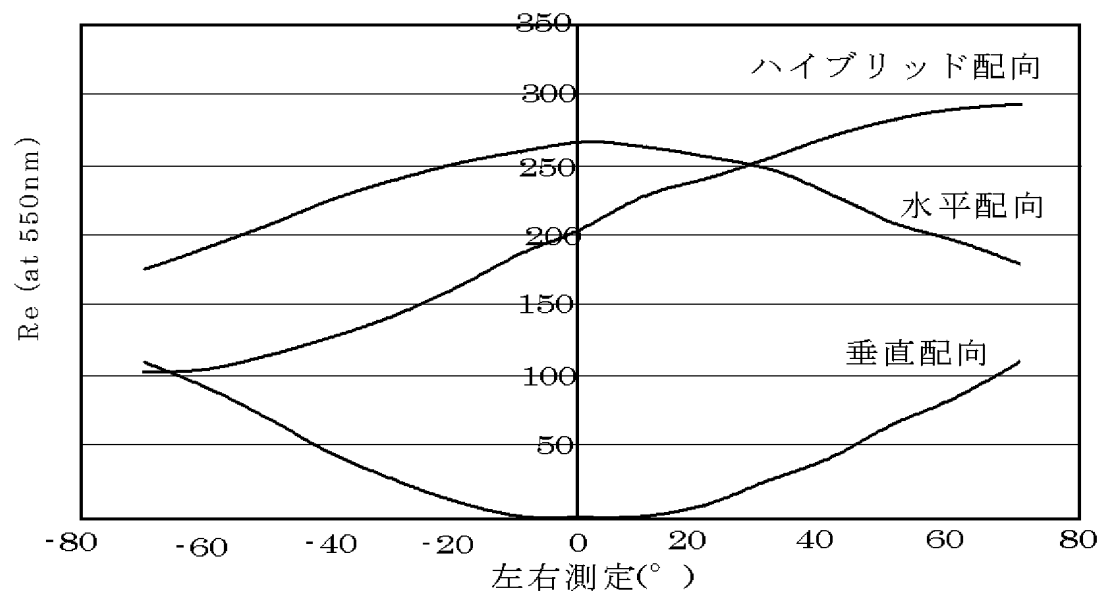
- [11] アルコキシシラン化合物中のアルコキシシル基の数が d 個である場合に、アルコキシシラン化合物に $0.1d \sim 2.0d$ モルの水で加水分解処理を施す請求項7記載の製造方法。
- [12] 基材フィルムと、その上に請求項1～9のいずれかに記載の液晶フィルム形成用組成物を塗工し、硬化処理することにより形成した液晶フィルムとからなる光学異方性フィルムであって、該液晶フィルムの固定化された配向がネマチック配向である光学異方性フィルム。
- [13] 該ネマチック配向形態がネマチックハイブリッド配向形態又はネマチックホメオトロピック(垂直)配向形態である請求項12記載の光学異方性フィルム。
- [14] 基材フィルム上に、請求項1～9のいずれかに記載の液晶フィルム形成用組成物を塗工し、重合性液晶化合物をネマチック配向させ、その配向形態を維持しながら硬化処理することにより液晶フィルムを形成する光学異方性フィルムの製造方法。
- [15] 剥離性フィルム上に請求項1～9のいずれかに記載の液晶フィルム形成用組成物を塗工し、重合性液晶化合物をネマチック配向させ、その配向形態を維持しながら硬化処理することにより液晶フィルムを形成し、その液晶フィルムを粘着剤あるいは接着剤を用いて基材フィルムに転写させることを特徴とする光学異方性フィルムの製造方法。
- [16] 液晶パネルの少なくとも片面に請求項12記載の光学異方性フィルムを備えた液晶表示装置。

[図1]



[図2]

測定角度によるリタデーション値の典型的変化図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G02B5/30, G02F1/13363

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G02B5/30, G02F1/13363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-148600 A (Canon Inc.), 22 May, 2002 (22.05.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-16
A	JP 2003-227935 A (Nitto Denko Corp.), 15 August, 2003 (15.08.03), Full text (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2004 (29.11.04)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2004 (14.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, G02F1/13363

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, G02F1/13363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-148600 A (キャノン株式会社) 2002.05.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-16
A	J P 2003-227935 A (日東電工株式会社) 2003.08.15, 全文 (ファミリーなし)	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.11.2004

国際調査報告の発送日

14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山村 浩

2V

9219

電話番号 03-3581-1101 内線 3271